



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
43 Offenlegungstag:

P 31 14 493.4-41
10. 4. 81
28. 10. 82

71 Anmelder:
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Jauroth, Peter, 5047 Wessling, DE; Kuhlmann, Robert, 5042
Erftstadt, DE; Türk, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 6450 Hanau,
DE; Becker, Adam, 5303 Born-Hersel, DE

DE 31 14 493 A 1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

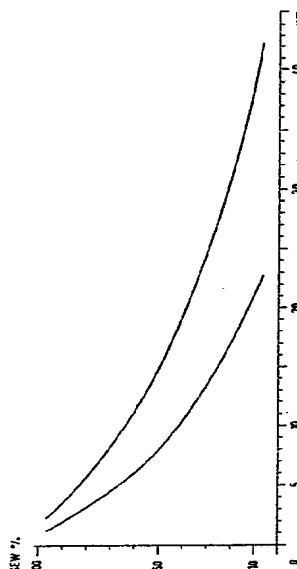
54 »Fällungskieselsäuren und Verfahren zu ihrer Herstellung«

Fällungskieselsäuren, die je nach Art ihrer Vermahlung
folgende physikalisch-chemische Kenndaten aufweisen:

		Pendelmühle	Strahlmühle
BET-Oberfläche	m ² /g	15 - 110	15 - 110
Stampfgewicht	g/l	150 - 750	90 - 650
Cu-Abrieb in 10 tiger Glyzerindispersion	mg	5 - 30	5 - 30
Ballbezugszahl A	%	86 - 96	90 - 96
Teilchengrößenver- teilungskurve nach Coulter Counter		gemäß Fig. 1	gemäß Fig. 2
"ALPINE-Siebrück- stand" > 63 µm	Gew.-%	< 1,5	< 0,1
Viskosität in 30 tiger Glycerin-Wasser-Di- spersion (1:1) (Brookfield RTV Sp5)	mPas	30.000 bis 50.000	

werden hergestellt, indem man eine, gemäß DE-AS 1467019,
gewonnene Fällungskieselsäure-Originalsuspension verdünnt
und unter Konstanthalten des pH-Wertes zwischen 7 und 9
gleichzeitig Alkalimetallsilikatlosung, Schwefelsäure und Was-
ser hinzugibt. Anschließend werden die Fällungskieselsäuren
abfiltriert, gewaschen, getrocknet und mit einer Pendelmühle
oder einer Strahlmühle vermahlen. Aufgrund ihrer Abrasivität
können die Fällungskieselsäuren als Polier- und Schleifmittel,
im Fall der strahlvermahlenen Variante auch als Polier-,
Schleif- und Verdickungsmittel in Zahnpasten eingesetzt wer-
den.

(31 14 493)



DE 31 14 493 A 1

01 81 142 FH

Degussa Aktiengesellschaft
 6000 Frankfurt am Main 1
 05

10 ~~Fällungskieselsäuren und Verfahren zu ihrer Herstellung~~



Patentansprüche

- 15 1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

20	BET-Oberfläche nach DIN 66 131	m ² /g	15 - 110
	Stampfgewicht nach DIN 53 194	g/l	150 - 750
	Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerin- dispersion	mg	5 - 30
	Hellbezugswert A nach DIN 55 921	%	86 - 96
Teilchengrößenverteilungskurve der Sekundärteilchen gemäß Fig.1 nach Coulter Counter.			
25	"ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew.-%	< 1,5
	Viskosität in 30 %iger Glyzerin- Wasser-Dispersion (1:1) (Brookfield RTV Sp5)	mPas	30000 - 60000

- 30 2. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

35	BET-Oberfläche nach DIN 66 131	m ² /g	15 - 110
	Stampfgewicht nach DIN 53 194	g/l	90 - 650
	Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerin- dispersion	mg	5 - 30

81 142 FH

- 2. -

01

	Hellbezugswert A nach DIN 55 921	%	90 - 96
05	Teilchengrößenverteilungskurve der Sekundärteilchen gemäß Fig. 2 nach Coulter Counter.		
	"ALPINE-Siebrückstand" >63 µm	Gew.-%	< 0,1
	Viskosität in 30%iger Glyzerin-Wasser-Dispersion (1:1) (Brookfield RTV Sp5)		
10		mPas	30000 - 60000

3. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

	BET-Oberfläche nach DIN 66 131	m ² /g	15 - 110
15	Stampfgewicht nach DIN 53 194	g/l	150 - 750
	Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerin-dispersion	mg	5 - 30
	Hellbezugswert A nach DIN 55 921	%	86 - 96
20	Teilchengrößenverteilungskurve der Sekundärteilchen gemäß Fig. 1 nach Coulter Counter		
	"ALPINE-Siebrückstand" >63	Gew.-%	< 1,5
	Viskosität in 30 %iger Glyzerin-Wasser-Dispersion (1:1) (Brookfield RTV Sp5)		
		mPas	30000 - 60000

25 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Originalfällungs-kieselsäuresuspension, die durch Fällung der Kieselsäure aus einer vorgelegten Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 - 25 g SiO₂ je Liter Lösung mit

30 einer Säure und Alkalimetallsilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C derart hergestellt wird, daß die Viskosität des Reaktionsmedium in einem

35 Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer erst dann beendet wird, wenn die Viskosität nach Durchlaufen

01 81 142 FH - 3 -

05 eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der
 Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, mit
 heißem Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von
 10 - 30 g/l und Natriumsulfatgehalt von 6 - 20 g
 Na₂SO₄/l verdünnt, auf 85 - 95 °C erwärmt, den pH-Wert
 mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt und unter Kon-
 10 stanzhalten dieses pH-Wertes durch gleichzeitigen Zu-
 lauf von Alkalimetallsilikatlösung, Schwefelsäure und
 gegebenenfalls heißem Wasser über eine Fälldauer von 15
 bis 180 Minuten eine Fällungskieselsäureendkonzentration
 von 40 bis 80 g/l einstellt, die Suspension mit konzen-
 15 trierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert unter 7 an-
 säuert, die Fällungskieselsäure mit Hilfe einer Filter-
 presse aus der Suspension abtrennt, auswäscht, trocknet
 und mittels einer Pendelmühle vermahlt.

20 4. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit
 den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

	BET-Oberfläche nach DIN 66 131	m ² /g	15 - 110
	Stampfgewicht nach DIN 53 194	g/l	90 - 650
	Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerin- dispersion	mg	5 - 30
25	Hellbezugswert A nach DIN 55 921	%	90 - 96
	Teilchengrößenverteilungskurve der Sekundärteilchen gemäß Fig.2 nach Coulter Counter		
	"ALPINE-Siebrückstand" > 63 µm	Gew.-%	< 0,1
30	Viskosität in 30 %iger Glyzerin- Wasser-Dispersion (1:1) (Brookfield RTV Sp5)	mPas	30000 - 60000

35 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Originalfällungs-
 kieselsäuresuspension, die durch Fällung der Kieselsäure
 aus einer vorgelegten Alkalisilikatlösung mit einer Kon-

01

zentration von etwa 5 - 25 g SiO₂ je Liter Lösung mit
einer Säure- und Alkalisilikatlösung mit bestimmten Lö-
05 sungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindig-
keiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur,
im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C derart herge-
stellt wird, daß die Viskosität des Reaktionsmediums
in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fäll-
10 dauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10
und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteil-
nehmer erst dann beendet wird, wenn die Viskosität nach
Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 %
über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist,
15 mit heißem Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt
von 10 - 30 g/l und Natriumsulfatgehalt von 6 - 20 g
Na₂SO₄/l verdünnt, auf 85 - 95°C erwärmt, den pH-Wert
mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt und unter Kon-
stanthalten dieses pH-Wertes durch gleichzeitigen Zu-
20 lauf von Alkalisilikatlösung, Schwefelsäure und heißem
Wasser über eine Fälldauer von 15 bis 180 Minuten eine
Fällungskieselsäureendkonzentration von 40 - 80 g/l ein-
stellt, die Suspension mit konzentrierter Schwefelsäure
auf einen pH-Wert unter 7 ansäuert, die Fällungskiesel-
25 säure mit Hilfe einer Filterpresse aus der Suspension
abtrennt, auswäscht, trocknet und mittels einer Strahl-
mühle vermahlt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekenn-
30 zeichnet, daß die hergestellte Originalfällungskiesel-
säuresuspension bis zum Zeitpunkt ihrer Verdünnung mit
heißem Wasser während der gesamten Phase ihrer Herstel-
lung intensiv geschert wird.

35

-5-

01 81 142 FH

. 5 .

05 Degussa Aktiengesellschaft
 6000 Frankfurt am Main 1

10 Fällungskieselsäuren ~~und Verfahren zu ihrer Her-~~
~~stellung~~

nachträglich
 geändert

15 Es ist eine Reihe von Verfahren bekannt, niedrigstrukturierte Fällungskieselsäuren herzustellen:

Nach der DE-OS 23 44 316 wird zunächst eine präpolymerisierte Natriumsilikatlösung hergestellt, indem man 5 - 10
 20 Gew.-% Natriumsulfat der Natriumsilikatlösung zusetzt und danach die Kieselsäure durch Zugabe von Säure ausfällt oder einen Teil der präpolymerisierten Natriumsilikatlösung vorlegt, mit Säure auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 11 einstellt und schließlich die Kieselsäure durch gleichzeitige
 25 Zugabe von Natriumsilikatlösung und Säure bei konstantem pH-Wert ausfällt.

Die DE-OS 23 44 805 beschreibt ein Verfahren, bei dem man eine Alkalimetallsilikatlösung bis zum Punkt der beginnenden Ausfällung von Fällungskieselsäure ansäuert, dann die
 30 Säurezugabe unterbricht, die Reaktionslösung für eine Zeit bis zu vier Stunden lang altert und dann mit der gleichzeitigen Säure- und Alkalimetallsilikatzufuhr fortführt, bis das gewünschte Produkt erhalten wird.

35

81 142 FH

- 6. -

01

Gemäß DE-OS 24 46 038 wird eine Herstellmethode beschrieben, wonach in eine Elektrolyt enthaltende Lösungsvorlage von 3 - 15 Gew.-% Natriumsulfat bei einem pH-Wert von 9 und bei 65°C gleichzeitig präpolymerisierte Natriumsilikatlösung mit 7 Gew.-% Elektrolytzusatz und verdünnte (10 - 25 Gew.-%ige) Säure eingegeben wird. Anschließend wird ein pH-Wert unter 5 eingestellt und bei 77°C zwanzig Minuten lang gealtert.

In der DE-OS 25 22 486 wird die Herstellung einer Fällungskieselsäure beschrieben, indem ein Teil (8 - 50 %) der insgesamt eingesetzten Alkalisilikatlösung als Vorlage eingesetzt wird, in die Alkalimetallsilikatlösung und Säure gleichzeitig einfließen, und zwar solange, bis bei Beendigung der Alkalimetallsilikat- und Säurezugabe 20 - 500 % der ursprünglich vorgelegten Alkalimetallsilikatlösung umgesetzt worden sind. Danach erfolgt die Absenkung des pH-Wertes unter 6. Es muß mit verdünnter Schwefelsäure (8 - 22 Gew.-%) gearbeitet werden.

Nach dem in der deutschen Patentanmeldung S 35 743 IVa/12i am 3.10.1953 dargelegten Verfahren wird auf eine 2 Gew.-%ige Dispersion bei 80°C und im pH-Bereich 7 bis 7,5, die aus einer "Leichtkieselsäure" (Herstellung nicht offenbart) und Wasser bereitet wird, mit verdünnter Natriumsilikatlösung (Dichte = 1,152) und verdünnter Salzsäure (2 n) über eine Dauer von 2 Stunden aufgefällt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt. Die erhaltene Kieselsäure zeichnet sich durch ein sehr niedriges Schüttgewicht aus.

35

-7-

81 142 FH

01

- 7. -

Obwohl die oben aufgeführten Herstellverfahren zu niedrigstrukturierten Kieselsäuren führen, haften diesen Herstellmethoden gewisse Nachteile an, die ihre technische Durchführung gemessen an den herkömmlichen Wegen zur Gewinnung von Verstärkerkieselsäuren für Kautschuk relativ umständlich und weniger wirtschaftlich machen. Es sind dies:

- 10 - die Einführung eines zusätzlichen Teilschrittes für die Bereitung von Kieselsäure- oder elektrolythaltigen Fällungsvorlagen, von elektrolythaltigen Fällungsreaktanden sowie
- 15 - die deutliche Absenkung der Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Fällung derartiger Kieselsäuren durch die dabei notwendige Einführung eines Unterbrechungsintervalls (Alterungsschritt), durch den Einsatz verdünnter Reaktionskomponenten und durch das Erfordernis langer Fällzeiten.

20 Unter diesen Umständen ist es ein betriebstechnisches Bedürfnis, Fällungskieselsäuren mit niedriger Struktur auf einfachem, ökonomischen, optimierten, den Betriebsablauf von Verstärkerfüllstoffproduktionen angepaßtem Wege herzustellen.

25 Gemäß DE-AS 14 67 019, ist es bekannt, amorphe Fällungskieselsäuren durch gleichzeitige Zugabe von Säure- und Alkalimetallsilikatlösungen zu einer alkalischen Vorlage unter Beachtung gewisser Verfahrensbedingungen auszufällen. Fällungskieselsäuren, die nach diesem Verfahren erhalten werden, lassen sich als Stoffe mit relativ hoher Struktur (relativ hoher Ölaufnahme), relativ hoher spezifischer Oberfläche, niedrigem Schüttgewicht und niedrigem Feststoffgehalt ihres Filterkuchens einstufen. Sie sind auf Grund ihrer hervorragenden Dispergierbarkeit in Gummimischungen bevorzugte

01

05 Verstärkerfüllstoffe in der Kautschukindustrie, wo sie zur
Herstellung von Gummisohlen, Reifenlaufflächen und techni-
schen Artikeln mit oder ohne Silaneinsatz vielfache Verwen-
dung finden. Als verstärkende Standardfüllstoffe und als
Hauptprodukte einer jeden Füllstofffabrik steht dieser Typ
von Fällungskieselsäuren laufend tagein und tagaus zur Ver-
fügung. Dies gilt auch für die Originalfällungssuspension,
10 die als Zwischenprodukt in großen Suspensionslagertanks
lagert, ehe sie den Filterpressen zur Abtrennung des Elek-
trolyten zugeführt wird.

15 Es hat sich nun überraschend gezeigt, daß eine gemäß DE-AS
14 67 019 gewonnene Originalfällungskieselsäuresuspension
als billiges Ausgangsprodukt für die Gewinnung von Fällungs-
kieselsäuren mit niedriger Struktur, hoher Härte, und dies
selbst bei großer Feinheit, verwendet werden kann, wenn be-
stimmte Maßnahmen bei der sich anschließenden Modifizierung
20 und Weiterbearbeitung befolgt werden. Auf diese Weise ist es
möglich, die betriebstechnisch umständliche, zusätzliche,
häufig auch unwirtschaftliche Zubereitung von Salzlösungen,
die als Fällungvorlage dienen, die ökonomisch völlig un-
tragbare Redispergierung von bereits getrockneten Fällungs-
25 kieselsäurepulvern zu Kieselsäuredispersionen als Fällungs-
vorlage, sowie die Bereitstellung von elektrolythaltigen
Alkalimetallsilikat- oder Säurelösungen gänzlich zu vermei-
den und somit die bestehenden Verfahren des Standes der
Technik erheblich zu vereinfachen und zu verbilligen. Dies
30 gilt auch für den anderen Nachteil der herabgesetzten
Raum-Zeit-Ausbeute, da das erfindungsgemäße Verfahren ohne
Unterbrechungsintervalle mit relativ kurzen Fällzeiten und
konzentrierten Reaktionskomponenten auskommt.

35

-9-

81 142 FH

- 9. -

01

Gegenstand der Erfindung sind Fällungskieselsäuren,
die je nach ihrem Vermahlungsgrad durch folgende Stoff-
daten gekennzeichnet sind:

05

		Pendelmühle	Strahlmühle
	BET-Oberfläche nach DIN 66 131	m ² /g 15 - 110	15 - 110
	Stampfgewicht nach DIN 53 194	g/l 150 - 750	90 - 650
10	Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerindispersion	mg 5 - 30	5 - 30
	Hellbezugswert A nach DIN 55 921	% 86 - 96	90 - 96
15	Teilchengrößenverteilungs- kurve gemäß Fig. 1 bzw. Fig. 2 nach Coulter Counter		
	"ALPINE-Siebrückstand" >63 µm	Gew.-% <1,5	<0,1
20	Viskosität in 30 %iger Glyzerin-Wasser-Dispersi- on (1:1) (Brookfield RTV Sp5)	mPas 30 000 bis 60 000	

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren weisen die fol-
genden vorteilhaften Eigenschaften auf:

- 25 Die hohen Stampfgewichte, die das Dreifache des Wertes der
Stampfgewichte der bekannten Fällungskieselsäuren für die
Kautschukverstärkung aufweisen, erniedrigen nachhaltig den
Aufwand für Verpackungsmaterial, Abfüllung und Transport so-
wie Lagerung. Bei der Einarbeitung schätzt der Verbraucher
30 die relativ kleinen Verarbeitungsvolumina.

- Der hohe, genau einstellbare Cu-Abriebwert gestattet den
Einsatz als Schleifmittel und Putzmittel. Dabei zeigt sich
überraschend, daß die Abrasivität - nicht wie üblich - mit
35 zunehmender Feinteiligkeit ein und desselben Kieselsäure-

81 142 FH

- 10. -

01

basismaterials nachhaltig abnimmt, so daß die kombinierte
 05 Eigenschaft Abrasivität und hohe Feinheit diese Kiesel-
 säure zu einem wertvollen Zahnpastenfüllstoff macht. Der
 Erhalt der Abriebwirkung bei gleichzeitig hoher Feinteil-
 10 ligkeit ermöglicht somit die Anwendung von Strahlmühlen
 (Luft- bzw. Dampfstrahlmühlen), die infolge des Prinzips
 der überwiegenden gegenseitigen Kornzerkleinerung den
 Wandabrieb in der Mahlvorrichtung vermeidet und somit zu
 helleren, reineren Endprodukten führt als die für die mit
 mechanischen Prallwerkzeugen ausgerüsteten Mühlen liefern
 können.

15

Besonders interessant für die Anwendung der erfindungsge-
 mäßigen Fällungskieselsäure als Putzkörper in Zahncremes ist
 die einmalige Kombination von Abrasiv- und Verdickungswir-
 20 kung. Diese kombinierte Eigenschaft, die nur bei der strahl-
 vermahlenden, feinteiligen Variante beobachtet wird, erlaubt
 es der kosmetischen Industrie, mit einer einzigen Kiesel-
 säurekomponente und meistens auch mit geringeren Mengen aus-
 zukommen.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
 Herstellung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren mit
 je nach ihrem Vermahlungsgrad folgenden physikalisch-chemi-
 schen Kenndaten:

		Pendelmühle	Strahlmühle
30	BET-Oberfläche nach DIN 66 131	m ² /g	15 - 110
	Stampfgewicht nach DIN 53 194	g/l	150 - 750
35	Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerindispersion	mg	5 - 30

81 142 FH - 11. -

01

Hellbezugswert A nach
 DIN 55 921 % 86 - 96 90 - 96

Teilchengrößenverteilungskurve gemäß
 05 Fig. 1 bzw. Fig 2. nach
 Coulter Counter

"ALPINE-Siebrückstand"
 $\gt 63 \mu\text{m}$ Gew.-% $\leq 1,5$ $\leq 0,1$

Viskosität in 30 %iger
 Glycerin-Wasser-Dispersion
 10 (1:1) (Brookfield RTV Sp5) mPas 30 000 - 60 000

welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Original-
 fällungskieselsäuresuspension, die durch Fällung der Kies-
 elsäure in einer vorgelegten Alkalisilikatlösung mit einer
 15 Konzentration von etwa 5 - 25 g SiO_2 je Liter Lösung mit
 einer Säure- und Alkalimetallsilikatlösung mit bestimmten
 Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkei-
 ten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reak-
 tionsmedium zwischen 80 und 90°C derart hergestellt wird,
 20 daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum
 von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig
 niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird,
 und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer erst dann beendet
 25 wird, wenn die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums
 auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität lie-
 genden Wert gesunken ist, mit heißem Wasser auf einen Fäl-
 lungskieselsäuregehalt von 10 - 30 g/l und Natriumsulfatge-
 halt von 6 - 20 g Na_2SO_4 /l verdünnt, auf 85 bis 95°C erwärmt,
 den pH-Wert mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt und un-
 30 ter Konstanthalten dieses pH-Wertes durch gleichzeitigen
 Zulauf von Alkalimetallsilikatlösung, Schwefelsäure und
 gegebenenfalls heißem Wasser über eine Fälldauer von 15 bis
 180 Minuten eine Fällungskieselsäureendkonzentration von
 40 bis 80 g/l einstellt, die Suspension mit konzentrierter
 35 Schwefelsäure auf einen pH-Wert unter 7 ansäuert, die

81 142 FH

- 12. -

01

Fällungskieselsäure mit Hilfe einer Filterpresse aus der Suspension abtrennt, auswäscht, trocknet und mittels einer Pendelmühle oder Strahlmühle vermahlt.

05

In einer bevorzugten Ausführungsform kann eine Originalfällungskieselsäuresuspension verwendet werden, die während ihrer Herstellungsphase gemäß DE-AS 14 67 019 intensiv geschert wird. Das ist immer dann von Vorteil, wenn besonders hohe Schüttgewichte und hohe Cu-Abriebwerte erzielt werden sollen. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann man die Scherung gemäß der DE-PS 17 67 332 durchführen.

15 Die eingesetzte Alkalimetallsilikatlösung kann einen Gewichtsmodul von $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2$ bis 4 aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Alkalimetallsilikatlösung eine Konzentration von 8,0 Gew.-% Na_2O und 26,8 Gew.-% SiO_2 aufweisen. Dies entspricht einem Gewichtsmodul von $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,46$.

Bei dem gleichzeitigen Zulauf von Alkalisilikatlösung, Schwefelsäure und gegebenenfalls heißem Wasser kann man pro 10 l Fällungskieselsäuresuspension 0,5 bis 10 l Alkalisilikatlösung mit einer Dichte von 1,353, Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,46$ pro Stunde, 0,05 bis 1 l Schwefelsäure (96 %ig) pro Stunde und bis zu 10 l heißes Wasser pro Stunde zugeben.

Die Konzentration der eingesetzten Schwefelsäure kann bis 30 zu 96 Gew.-% betragen. In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Konzentration der Schwefelsäure 50 Gew.-% betragen.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure weist folgende Vorteile auf:

35

-13-

01 81 142 FH

- 13. -

- 05 - Der hohe Feststoffgehalt im Filterkuchen bis zu 50 Gew.-% reduziert den Energiebedarf des Trocknungsprozesses und damit die Trocknungskosten auf etwa 25 % der Werte der für die im Kautschuksektor verwendeten Verstärkerkieselsäuren,
- 10 - der hohe Feststoffgehalt im Filterkuchen bis zu 50 Gew.-% verdoppelt die Filterpressenkapazität,
- die relativ niedrige spezifische Oberfläche der Fällungskieselsäure mit niedriger Struktur führt zu deutlich herabgesetzten Waschzeiten und damit zu Einsparung an Waschwasser und weiterer Filterpressenkapazität und
- 15 - es besteht die Möglichkeit, die wichtigsten Stoffdaten der erfindungsgemäßen Kieselsäure gezielt einstellen zu können.

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure und das Verfahren zu ihrer Herstellung werden anhand der folgenden Beispiele
20 näher erläutert und beschrieben:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

25 Das Beispiel beschreibt die Herstellung einer Fällungskieselsäure gemäß DE-AS 14 67 019.

In einem gummierten 120 l-Fällgefäß werden 73 l heißen Wassers und 5,25 l Natriumsilikatlösung (Dichte: 1,353 g/ml; Modul: $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,46$) unter Rühren auf 85°C erhitzt. In
30 diese alkalische Fällungsvorlage werden während der folgenden 90 Minuten unter Rühren und Aufrechterhaltung der Temperatur von 85°C gleichzeitig Natriumsilikatlösung (Dichte = 1,353 g/ml; Modul: $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,46$) mit 11 l/h und konzentrierte Schwefelsäure (96 %ig) mit 0,965 l/h dosiert.

35



81 142 FH

- 14. -

01

05 Danach wird die Fällungskieselsäuresuspension mit konzen-
trierter Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-Wert von 8,5
eingestellt, was durch einen mehrere Minuten lang andau-
ernden Säurezufluß mit 1,25 l/h geschieht. Die auf diese
Weise erhaltene Fällungskieselsäuresuspension hat einen
Feststoffgehalt von ca. 85 g/l. Ihr Na_2SO_4 -Gehalt liegt
10 bei ca. 55 g/l. Sie wird als sogenannte "Originalfällungs-
kieselsäuresuspension" für die Herstellung der in den
Folgebeispielen beschriebenen erfindungsgemäßen Fällungs-
kieselsäuren eingesetzt.

15 Die Fällungskieselsäuresuspension wird im weiteren Verlaufe
mit konzentrierter Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-
Wert von 3,5 angesäuert, die Fällungskieselsäure mittels
einer Laborfilterpresse aus der Suspension abgetrennt, der
Filterkuchen mit Wasser gewaschen, bei 110 - 120°C getrocknet
20 und mit einer Laborstiftmühle vermahlen. Die physikalisch-
chemischen Daten sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 2

25 Die "Originalfällungskieselsäuresuspension" des Beispiels 1
wird mit soviel Wasser verdünnt, daß der Fällungskiesel-
säuregehalt 20 g/l und der Na_2SO_4 -Gehalt 13 g/l beträgt.

30 10,5 l dieser Suspension werden in einem gummierten 30 l-
Fällgefäß unter Rühren auf 85°C erhitzt. Unter Aufrechter-
haltung dieser Temperatur und eines pH-Wertes von 8,5 wer-
den für die Dauer von 30 Minuten gleichzeitig Wasserglas-
lösung (8,0 % Na_2O und 26,8 % SiO_2 , Dichte: 1,353 g/ml;
35 Modul $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,46$) mit einer Geschwindigkeit von

81 142 FH

- 15. -

01

05 92,4 ml/min., Schwefelsäure (50 %ig) mit einer Geschwindigkeit von 19,6 ml/min. und Wasser mit einer Geschwindigkeit von 185,4 ml/min. zur Fällungskieselsäuresuspension gegeben. Die Fällungskieselsäuresuspension wird anschließend mit Schwefelsäure (50 %ig) auf einen pH-Wert von ca.3,5 eingestellt. Nach beendeter Fällzeit beträgt der Fällungskieselsäuregehalt der Suspension 64 g/l. Die erhaltene
10 Kieselsäure wird mittels einer Laborfilterpresse aus der Suspension abgetrennt, der Filterkuchen mit Wasser salzarm gewaschen, bei 110 - 120°C getrocknet und mit einer Laborstiftmühle vermahlen. Die Kenndaten sind in Tabelle I
15 aufgeführt.

Beispiel 3

20 Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wird die gleichzeitige Dosierung der Komponenten Wasserglas, Schwefelsäure und Wasser halbiert. Durch diese Maßnahme läßt sich im Vergleich zu Beispiel 2 das Stampfgewicht praktisch verdoppeln, während die Abrasivität deutlich abfällt. Der Fällungskieselsäuregehalt der Suspension beträgt 49 g/l. Die Kenndaten sind
25 in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 4

30 Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch wird die Fälldauer von 30 auf 60 Minuten ausgedehnt. Der Fällungskieselsäuregehalt wird mit 64 g/l bestimmt. Im Vergleich zu den in den Beispielen 2 und 3 erhaltenen Fällungskieselsäuren liegt das Stampfgewicht deutlich höher. Dies gilt auch für
35 den Cu-Abrieb. Die Kenndaten sind in der Tabelle I aufgeführt.

81 142 FH - 16. -

01

Beispiel 5

- 05 Es wird gemäß Beispiel 4 verfahren, jedoch wird die Fäll-
dauer von 60 auf 120 Minuten gesteigert. Parallel dazu
wird die gleichzeitige Dosierung der Komponenten Wasser-
glas, Schwefelsäure und Wasser halbiert. Die Dosierung
lautet: Wasserglas: 23,1 ml/min, Schwefelsäure: 4,9 ml/min.,
10 Wasser: 46,35 ml/min. Der Fällungskieselsäuregehalt stellt
sich auf 64 g/l ein. Das Stampfgewicht und die Abriebwerte
liegen nochmals höher. Die Kenndaten sind in Tabelle I auf-
geführt.

15

Beispiel 6

- Es wird gemäß Beispiel 4 verfahren; unterschiedlich zu
Beispiel 4 wird jedoch die "Originalfällungskieselsäure-
20 suspension" aus Beispiel 1 nur auf 30 g Fällungskiesel-
säuregehalt/l und etwa 20 g Na_2SO_4 /l verdünnt. 10,5 l
dieser Suspension dienen für die weitere Fällung. Der
sich einstellende Fällungskieselsäuregehalt beträgt 71 g/l.
Das Stampfgewicht und der Abrieb nehmen im Vergleich zu
25 den Daten der Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 4 gering-
fügig ab. Die Kenndaten sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 7

- 30 Es wird gemäß Beispiel 4 verfahren. Unterschiedlich dazu
wird jedoch die sogenannte "Originalfällungskieselsäure-
suspension" gemäß Beispiel 1 durch zusätzliches Wasser
auf 13 g Fällungskieselsäuregehalt/l und 8,5 g Na_2SO_4 /l
verdünnt. Dafür wird auf die Dosierung von 92,7 ml Wasser/min

35

01 81 142 FH

- 17. -

05 während der Fällung verzichtet. Es stellt sich ein Fällungskieselsäuregehalt von 64 g/l ein. Die Kenndaten der erhaltenen Fällungskieselsäure sind in Tabelle I aufgeführt.

10 Beispiel 8

Es wird gemäß Beispiel 7 verfahren. Im Unterschied dazu wird die Fällung jedoch bei 95°C durchgeführt und parallel dazu die Fällzeit von 60 auf 45 Minuten verkürzt. Es wird
15 ein Fällungskieselsäuregehalt von 52 g/l erhalten. Die Kenndaten der erhaltenen Fällungskieselsäure sind in der Tabelle I aufgeführt.

20 Beispiel 9

Zunächst wird gemäß Beispiel 1 eine "Originalfällungskieselsäuresuspension" mit 80 g Fällungskieselsäuregehalt/l und etwa 52 g Na_2SO_4 /l sowie mit einem pH-Wert von 8,5
25 hergestellt. Dabei wird jedoch während der gesamten Fälldauer von 90 Minuten mittels einer Kreiselpumpe, die den Behälterinhalt mehrfach umwälzt, intensiv geschert. Nähere Angaben über die apparative Einrichtung sowie über die Scherbedingungen finden sich in der DE-PS 17 67 332 und
30 dort insbesondere in Spalte 8, Zeilen 31 - 68.

Die auf diese Weise hergestellte Originalfällungskieselsäuresuspension wird mit Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von 20 g/l und 13 g Na_2SO_4 /l eingestellt. 10,5 l
35 dieser Suspension dienen als Vorlage für die sich dann anschließende Fällung, die gemäß Beispiel 3 vorgenommen wird.

01

05 Der sich einstellende Fällungskieselsäuregehalt beträgt
49 g/l. Die Kenndaten der Fällungskieselsäure finden sich
in Tabelle I. Daraus geht hervor, daß durch die Maßnahme
des Scherens die Abriebwerte und das Stampfgewicht der Fäl-
lungskieselsäure erheblich erhöht werden, wenn man die ent-
10 sprechenden Werte einer Fällungskieselsäure, die unter Ver-
wendung einer nicht gescherten Originalfällungskieselsäure-
suspension hergestellt wird, gegenüberstellt.

15 Beispiel 10

Es wird gemäß Beispiel 9 verfahren. Einziger Unterschied
ist die von 30 auf 60 Minuten verlängerte Fälldauer. Es
resultiert ein Fällungskieselsäuregehalt von 64 g/l. Es
20 wird nochmals eine spürbare Steigerung des Abriebwertes
(um 92 %) und des Stampfgewichtes (um 24 %) erreicht.

Beispiel 11

25

Das Beispiel soll die großtechnische Herstellung der er-
findungsgemäßen Fällungskieselsäure erläutern:

Zunächst wird in einem 70 m³ mit Balkenrührwerk ausgerüste-
30 ten Holzfällbottich nach Maßgabe der Rezeptur des Beispiels 1,
die den Größenverhältnissen angepaßt wird, eine Originalfäl-
lungskieselsäuresuspension mit pH-Wert von 8,5 und einem
Fällungskieselsäuregehalt von ca. 85 g/l und ca. 55 g Na₂SO₄/l
hergestellt. 8 m³ dieser Suspension werden nachfolgend in
35 diesem 70 m³-Holzbottich belassen und mit 26 m³ heißem

81 142 FH

- 19. -

01

05 Wasser zu einer Fällungsvorlage mit ca. 20 g Fällungs-
kieselsäure/l und ca. 13 g Na_2SO_4 /l vermischt und auf
85°C erhitzt. Unter Konstanthalten der Temperatur und
des pH-Wertes von 8,5 werden für die Dauer von 45 Minu-
ten gleichzeitig 8,8 m³ Natriumsilikatlösung (Dichte:
1,353 g/ml, Modul $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,46$), 0,90 m³ konzen-
10 trierte Schwefelsäure (96 %ig) und 19,0 m³ heißes Wasser
in die Fällungsvorlage dosiert. Nach vollendeter Fällung
wird die Suspension mit konzentrierter Schwefelsäure (96 %ig)
innerhalb weniger Minuten auf einen pH-Wert von 3,5 einge-
stellt. Der sich einstellende Fällungskieselsäuregehalt
15 liegt bei ca. 64 g/l.

Zur Weiterverarbeitung wird die Fällungskieselsäure aus
der Suspension mittels einer Filterpresse abgetrennt,
gewaschen, in einem Etagentrockner getrocknet und auf
20 einer Pendelmühle vermahlen. Die Kenndaten der erhal-
tenten Fällungskieselsäure sind in Tabelle I aufgeführt.

Beispiel 12

25

Die apparative Einrichtung entspricht der von Beispiel 11.
Zunächst wird auch, wie dort beschrieben, eine "Original-
fällungskieselsäuresuspension" mit einem pH-Wert = 8,5,
und einem Fällungskieselsäuregehalt von ca. 85 g/l und
30 ca. 55 g/l Na_2SO_4 hergestellt.

10 m³ dieser Suspension werden nachfolgend im 70 m³-Holz-
bottich belassen, mit 27 m³ heißem Wasser zu einer Fäl-
lungsvorlage mit ca. 23 g Fällungskieselsäure/l und 15 g
35 Na_2SO_4 /l vermischt und auf 85 °C erhitzt. Bei dieser Tem-

01

peratur sowie unter Einhaltung eines pH-Wertes von 8,5 -
05 9,0 werden für die Dauer von 80 Minuten gleichzeitig 9,6 m³
Natriumsilikatlösung (Dichte: 1,353 g/ml; Modul SiO₂:
Na₂O = 3,46) 0,94 m³ konzentrierte Schwefelsäure (96 %ig)
und 20,0 m³ heißes Wasser zur Vorlage dosiert. Nach be-
endeter Fällung wird die Suspension mit konzentrierter
10 Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-Wert von 3,5 gebracht.
Der Fällungskieselsäuregehalt beträgt 64 g/l.

Zur Weiterverarbeitung wird die Fällungskieselsäure aus
der Suspension mittels einer Filterpresse abgetrennt, ge-
15 waschen, in einem Etagentrockner getrocknet und auf einen
Jet-O-mizer, Type 0808 dampfstrahlvermahlen. Die Mahl-
leistung beträgt 500 kg/h bei einem Mahldruck von 8,5 bar.
Die Kenndaten der erhaltenen Fällungskieselsäure sind in
Tabelle I aufgeführt.

20

Beispiel 13

Es wird gemäß Beispiel 11 verfahren. Einziger Unterschied
25 ist die andersartige Vermahlung mittels einer Dampfstrahl-
mühle, die gemäß den in Beispiel 12 aufgeführten Bedingun-
gen erfolgt.

Beispiel 14

30

Es wird gemäß Beispiel 12 verfahren, jedoch wird die Fäll-
dauer von 80 auf 110 Minuten ausgedehnt. Die dosierten
Mengen an konzentrierter Schwefelsäure, an heißem Wasser
und Natriumsilikatlösung werden entsprechend angepaßt. Der

35

01

Fällungskieselsäuregehalt beträgt bei beendiger Fällung
64 g/l. Ferner wurden die Dampfstrahlmahlbedingungen ge-
05 ändert, und zwar: Dosierung: 630 kg/h, Mahldruck: 11 bar.

Tabelle I beschreibt die physikalisch-chemischen Kennda-
ten der gemäß den Beispielen 1 bis 14 hergestellten Fäl-
lungskieselsäuren. Die Daten des Beispiels 1 sind die
10 eines Vergleichsbeispiels gemäß dem Stand der Technik,
nach dem eine Fällungskieselsäure mit unzureichenden Ab-
riebseigenschaften und niedrigem Stampfgewicht herge-
stellt wird.

15 Die physikalisch-chemischen Daten der gemäß den Beispielen
2 bis 10 erhaltenen Fällungskieselsäuren repräsentieren
die Produkte von Laborverfahren, während die Daten der Bei-
spiele 11 bis 14 die Stoffdaten der Fällungskieselsäuren
von Betriebsverfahren wiedergeben.

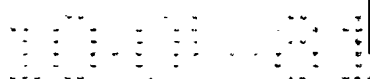
20

Die Stoffdaten spezifische BET-Oberfläche, Stampfgewicht
und Hellbezugswert A werden nach DIN-Methoden bestimmt.
Bezüglich der Cu-Abriebmessung sowie der Ermittlung des
ALPINE-Siebrückstandes $\geq 63 \mu$ wird auf die nachfolgende
25 Beschreibungen verwiesen.

Bestimmung des Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerindispersion

30 a) Herstellung der Glyzerindispersion

153 g Glyzerin (DAB 7; S = 1,26), wasserfrei, werden in
einem Polyäthylenbecher (250 ml) eingewogen. Mit dem



- 22. -

81 142 FH

01

05 Spatel werden vorsichtig 17 g Fällungskieselsäure untergemischt. Die Mischung wird anschließend mit einem Flügelrührer (Durchmesser 5,2 cm) 12 Minuten lang bei 1.500 Upm homogenisiert.

b) Durchführung der Abriebmessung

10 Die Bestimmung der Abriebmessung erfolgt in dem Abriebtestgerät, welches gemäß den folgenden Druckschriften bekannt ist: (1) Pfrengle: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 63 (5) (1961), Seiten 445 bis 451 "Abrasion und Reinigungskraft von Putzkörpern in Zahnpasten" (2) A. RENG, F. DANY; Parfümerie und Kosmetik 59 (2) (1978),
15 Seiten 37 bis 45; "Anwendungstechnische Prüfung von Zahnpasten". Dazu werden die 6 Tröge des Testgerätes mit je 20 ml der homogenen Dispersion beschichtet. Der Abrieb, den sechs plangeschliffene Nylonbürsten
20 an sechs plangeschliffenen Cu-Bleichen (Elektrolyt-Kupfer) in fünf Stunden mit 50.000 Doppelhüben bewirken, wird durch Differenzwägung bestimmt. Bei der Berechnung der Abrasivität werden von den erhaltenen Werten Mittelwerte gebildet. Der Abrieb (Abrasivität)
25 wird in mg Cu angegeben.

Bestimmung des Siebrückstandes mit dem ALPINE-Luftstrahl-

Sieb

30 Zur Bestimmung des Siebrückstandes wird die Fällungskieselsäure durch ein 500 μ Sieb abgesiebt, um eventuell vorhandene Entlüftungsknoten zu zerstören. Dann werden 10 g des gesiebten Materials auf ein bestimmtes Luftstrahlsieb gegeben
35 und bei 200 mm Wassersäuleunterdruck abgesiebt. Fällungs-

-23-

01

kieselsäurepartikel, die sich am Plexiglasdeckel des Sieb-
gerätes absetzen, werden durch einige Schläge auf den
05 Knopf des Siebdeckels abgeklopft. Die Siebung ist beendet,
wenn der Rückstand konstant bleibt, was meistens am rie-
selfähigen Aussehen zu erkennen ist. Zur Sicherheit siebt
man dann noch eine Minute. Im allgemeinen dauert der
Siebvorgang fünf Minuten. Bei Materialien, die Kornanteile
10 von $\leq 500 \mu$ haben, wird die Probe vorher nicht abgesiebt,
sondern direkt auf das Luftstrahlsieb gegeben. Bei eventuell
sich bildenden Agglomeraten wird der Siebvorgang kurz un-
terbrochen und die Agglomerate mit einem Pinsel unter leich-
tem Druck zerstört. Nach der Siebung wird der Siebrückstand
15 vorsichtig von dem Luftstrahlsieb geklopft und zurückge-
wogen.

Berechnung: Der Siebrückstand wird in Prozenten in
Verbindung mit der Maschenweite des Siebes
20 angegeben.

Geräte: Alpine Luftstrahlsieb, Labortyp S 200 Luft-
strahlsieb mit Siebgewebe nach DIN 4 188

25

-24-

30

35

81 142 FH

01

- 24. -

05 Prüfung der rheologischen Wirksamkeit von Abrasivkieselsäuren in 30 %iger Glyzerin/Wasser-Dispersion (Gemisch 1:1) Brookfield RTV Sp5

10 1. Probenansätze 60 g Kieselsäure
 70 g Glyzerin wasserfrei
 DAB 7, Dichte ml/g 1,26
 70 g Wasser dest.

 200 g 30 %ige Dispersion bezogen auf
 Kieselsäure

15

2. Durchführung

20 Die Abrasivkieselsäuren wurden von Hand in einem 400 ml-Becherglas (breite Form) in das Glyzerin/Wasser-Gemisch mit einem Glasstab eingerührt (1 Min.) und 24 Stunden stehen gelassen. Danach wird die Viskosität gemessen.

3. Messung

25 Die Viskositätsmessung wird im selben Becherglas mit dem Brookfield-Viskosimeter RVT Spindel 5 bei verschiedenen Upm. durchgeführt.

4. Ausrechnung

Abgelesener Skalenwert x Faktor = Viskosität in mPas.

30

-25-

35

Tabelle I Physikalisch-chemische Kenndaten der gemäß Beispiele 1 bis 14
hergestellten Fällungskieselsäuren

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Physikalisch-chemische Kenngröße														
BET-Oberfläche DIN 66 131 ² m ² /g	186	73	78	41	24	40	58	40	48	18	103	70	101	51
Stampfgewicht DIN 53 194 g/l														
ALPINE-Siebdruck- stand 63 µ Gew.-%	80	98	172	244	345	218	111	210	520	645	270	138	110	156
	1,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	1,4	0,1	0,1	0,1
Cu-Abrieb in 10%iger Glyzerindispersion mg	11	7	23	27	19	16	18	13	25	14	12	8	17	
Hellbezugswert A DIN 55 921 %	96,3	96,0	95,8	91,0	87,8	92,7	94,7	93,5	93,2	89,6	94,4	95,7	96,8	94,6

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

31 14 493
C 01 B 33/18
10. April 1981
28. Oktober 1982

NACHGEREICHT

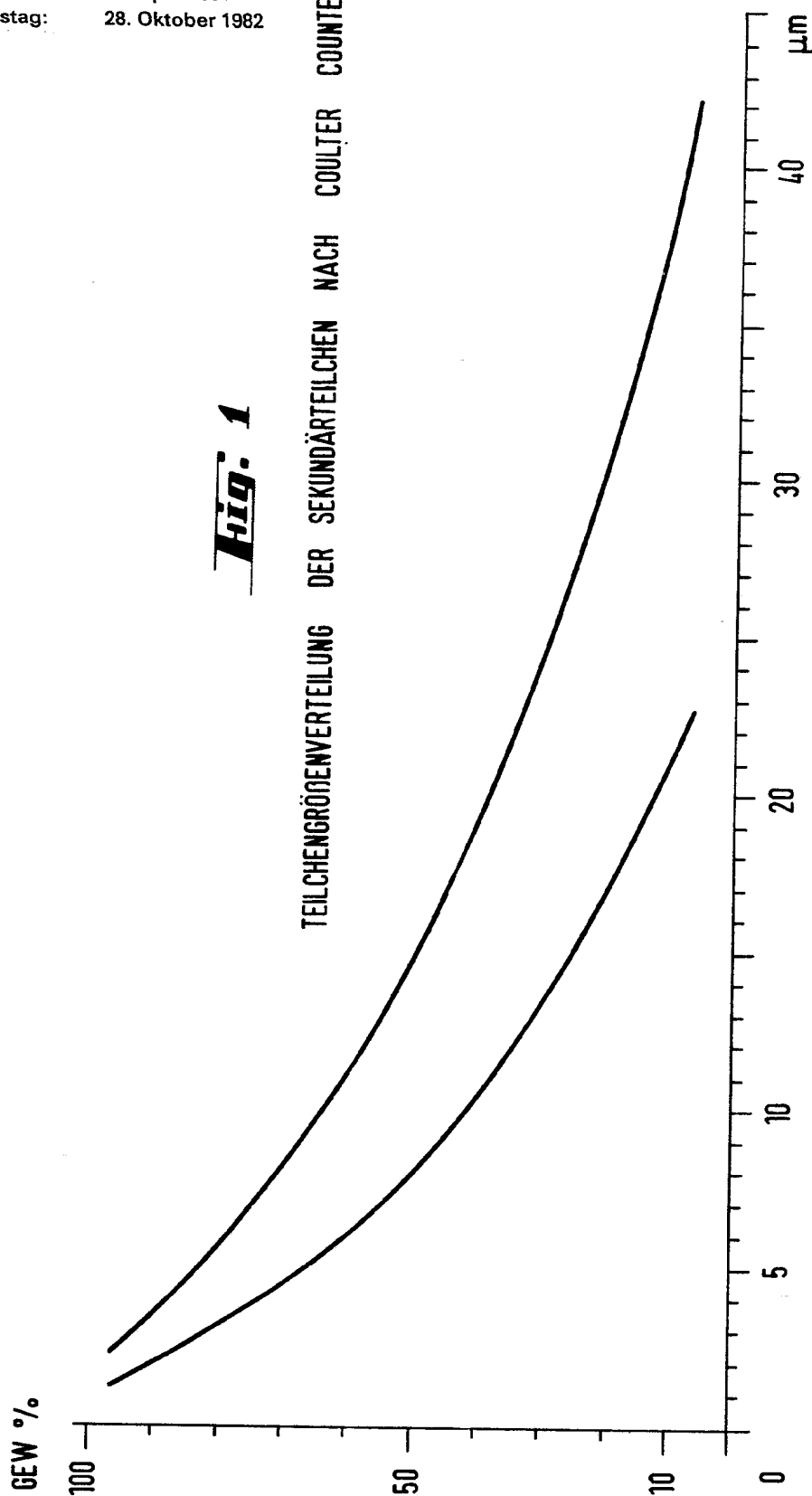
27.

3114493

15.05.81

Fig. 1

TEILCHENGRÖßENVERTEILUNG DER SEKUNDÄRTEILCHEN NACH COULTER COUNTER



26.

Fig. 2
TEILCHENGROßENVERTEILUNG DER SEKUNDÄRTEILCHEN NACH COULTER COUNTER

